

⑥ 公表特許公報(A)

平2-500846

⑦ 公表 平成2年(1990)3月22日

⑧ Int. Cl.

C 08 K 3/10
B 32 B 7/02
27/18

識別記号

KAC

庁内整理番号

6770-4J
6804-4F
6762-4F 漢

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 15 頁)

⑨ 発明の名称 包装に関する改良

⑩ 特 願 昭63-505544

⑪ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑫ 翻訳文提出日 平1(1989)3月24日

⑬ 国際出願 PCT/GB88/00532

⑭ 国際公開番号 WO89/01012

⑮ 国際公開日 平1(1989)2月9日

優先権主張 ⑯ 1987年7月27日 ⑰ イギリス(GB) ⑱ 8717754

⑲ 発 明 者 コ克蘭 アレキサンダー

イギリス国、オーエフクス12 オーエヌユー オフクスフォードシ
エア、ウォンティジ、グローブ、ボークスワース クローズ 20

⑲ 発 明 者 フォーランド リックワース

イギリス国、エスエヌ7 7ティール オフクスフォードシエ
ア、ワアリンドン、ロングコウト、ローズ、コテージ

⑲ 出 願 人 シーエムビー パッケージング
(ユーク) リミテド

イギリス国 ウスター ダブリュアル5、1イーキュー、ペリー
ウウド ウオーク ウウドサイド

⑲ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

⑲ 指 定 国 AU, BR, DK, FI, JP, KR, NO, US

最終頁に続く

請求の範囲

1. ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または該組成物の層を含有する包装用障壁において、組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁。

2. 酸素の透過度が $10.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。

3. 酸素の透過度が $2.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。

4. 酸素の透過度が $0.5 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。

5. 酸素の透過度が酸素捕集特性のない場合の透過度の $3/4$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の障壁。

6. 酸素の透過度が酸素捕集特性のない場合の透過度の $1/25$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の障壁。

7. 前記透過度が23で、相対湿度50%で少なくとも20日間特定の限界またはそれ以下に維持されることを

特徴とする請求の範囲第2項から第8項までのいずれか1項に記載の障壁。

8. 前記透過度が23で、相対湿度50%で少なくとも100日間特定の限界以下に維持できることを特徴とする請求の範囲第2項から第8項までのいずれか1項に記載の障壁。

9. 酸素捕集特性がない場合に多くて $50 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ の透過度を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第8項のいずれか1項に記載の障壁。

10. 酸化可能有機成分が酸化可能ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

11. 酸化可能有機成分がポリアミドであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

12. 酸化可能有機成分が式 $-NH-CH_2-$ アリレン $-CH_2-$ $-NH-CO-$ アルキレン $-CO-$ で表わされる単位を含有するポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

13. 金属触媒がコバルト化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載の障壁。

14. 金属触媒がロジウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の降盤。

15. 金属触媒が銅化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の降盤。

16. 組成物が組成物に対して金属として10～300ppmの範囲の重量比の金属触媒を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の降盤。

17. 組成物が組成物に対して金属として100～250ppmの範囲の重量比の金属触媒を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の降盤。

18. ポリマーが正式に1個以上のフタル酸と1分子あたり少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシ基を含有する1個以上の化合物との縮合ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の降盤。

19. ポリマーが正式にテレフタル酸とエチレングリコールとの縮合ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の降盤。

26. 酸素の透過性が $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

27. 酸素の透過性が $0.7 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

28. 酸素の透過性が $0.2 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

29. 酸素透過特性のない場合の透過性の $3/4$ 以下の透過性を有することを特徴とする請求の範囲第25項から第28項のいずれか1項に記載の組成物。

30. 前記透過性が 23°C 、相対湿度50%で少なくとも20日間特定の限界またはそれ以下に維持されることを特徴とする請求の範囲第26項から第29項のいずれか1項に記載の組成物。

31. 酸素透過特性のない場合に $17 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下の透過性を有することを特徴とする請求の範囲第25項から第30項のいずれか1項に記載の組成物。

32. 請求の範囲第1項による降盤に関して、請求の範囲第10項から第22項のいずれか1項に記載の特色のいずれかを有することを特徴とする請求の範囲第25項

20. ポリマーがポリオレフィンであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の降盤。

21. ポリオレフィンがポリプロピレン、またはポリエチレンであることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の降盤。

22. 酸化可能有機成分とポリマーが単一の酸化可能ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項までのいずれか1項に記載の降盤。

23. 少なくとも2層から成り、第1層が請求の範囲第1項に記載の組成物から成り、他の層がポリマーから成る組成物から成り酸素透過特性がない場合の降盤の透過度を2以上の因子により減少させることを特徴とする請求の範囲第1項から第22項のいずれか1項に記載の降盤。

24. 少なくとも2層から成り、第1層が請求の範囲第1項に記載の組成物から成り、他の層が組成物に機械的安定性を与え、または組成物を環境または包装内容物から分離することを特徴とする請求の範囲第1項から第23項までのいずれか1項に記載の降盤。

25. ポリマー、酸化可能有機成分及び該酸化可能有機成分の酸化用金属触媒から成ることを特徴とする包装用組成物。

から第31項のいずれか1項に記載の組成物。

33. 請求の範囲第1項に記載の組成物は金属触媒を他の成分と同時に全部混合するかあるいは順次混合することによって製造され、このようにして得られた組成物から降盤または降盤の層が形成されることを特徴とする請求の範囲第1項から第24項までのいずれか1項に記載の降盤を製造する方法。

34. 金属触媒を他の成分と同時にあるいは順次混合することから成ることを特徴とする請求の範囲第25項ないし第32項のいずれか1項に記載の組成物の製造方法。

35. ポリマーから成り酸素透過特性を有する組成物または組成物の層を含有し、 $2.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下の透過度を有し、酸素透過特性のない場合に $50 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ 以下の透過度を有する包装用降盤において、組成物が酸化可能有機ポリマーの金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用降盤。

36. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項のうちのいずれか1項に記載の降盤、または請求の範囲第33項に記載の方法により製造される降盤から成る容器。

37. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項の

のうちいずれか1項に記載の降盤、または請求の範囲第33項に記載の方法によって製造される降盤から成る飲料瓶。

38. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項のうちいずれか1項に記載の降盤、または請求の範囲第33項に記載の方法によって製造される降盤から成る食料容器。

包装に関する改良

本発明は包装、具体的には産業に敏感な物質、さらに具体的には食物及び飲み物の包装に関する。

剛性、半剛性、柔軟性、重付き、折りたたみ式、またはそれらを組み合わせた包装は包装される物質を内包するためばかりでなく、物質の性質にもよるが、外界から有害な物質が侵入するのを防ぐために役立つ。大気中の酸素は長い間様々な包装される物質、特に食物にとって最も有害であると思われてきた。

もっぱらガラスや金属から製造された包装はあらゆる物質（特に水分や二酸化炭素）が包装の外に浸出し、また外界からあらゆる物質が侵入するのを極めて良く防ぐことができる。全体があるいは部分的にポリマーから製造された包装は一般に上記の2点に関して余り良好ではない。このためポリマーは非常に利点が多いにもかかわらず長い間包装に使用されることが限られていた。この利点とはポリマー自体の機械的、熱的、光学的特性などの多様性及びポリマーの製造法の多様性、融通性によるもので、柔軟性のある積物、硬質容器、密着フィルムが製造でき、包装の壁は均質性であり積層されまたは被覆される。ガラスや金属の容器に比べて、ポリマーの容

器は一般に軽く、ガラスに比べて割れにくい。またコストの点でも有利なポリマーがある。

ポリエチレンテレフタレートが主な包装用ポリマーであり、炭酸飲料用のビンに特に使用される。実質的に有意な透過性を有するがポリプロピレンの透過性の20分の1以下である。例えばエチレンとビニルアルコール、塩化ビニリデンと塩化ビニル、メーキシリレンジアミンとアジピン酸(MXD6)などの共重合体で極めて不透過性のポリマーがあるが、実用性またはコストの点で薄い層としてポリエチレンテレフタレートの上にまたは間に使用されるか、または(MXD6の場合など)ポリエチレンテレフタレートと低い割合で混合して使用される傾向にあるが、なお実質的に有意な透過性を有する。例えば、ポリエチレンテレフタレート(98%)とMXD6(4%)の延伸混合物の透過率はポリエチレンテレフタレートの約70%である。これらの混合物については、「ケミカル・アブストラクト」1984年、第100巻、アブストラクト100、193,165X(刊行された日本の特許出願55-118344の要約)に記載が見られる。

酸素捕集システムによってポリマーの用途を拡張できる可能性がかなりある。このシステムでは、酸素が包装の内容物に内方へ送られるにつれ化学的に反応す

る。従って、例えば酸素または本高気などの他の物質が内方へ送られるあるいは外方へ送られることに關して包装の性能を必ずしも改良することなしに酸素が包装の内容物の方に送られるのを減少できる。

ポリマーでさらに積層がいくように包装である物質としては、特に挙げられるものは、ビール(特にラガービール)、ワイン(特に白ワイン)、フルーツジュース、炭酸ソフト飲料、果実、木の皮、野菜、肉製品、ベビーフード、コーヒー、ソース、乳製品などである。ほとんど全ての食料飲料に有用である。

酸素透過とは包装の壁の内部に侵入された物質の消費を意味する。この消費は連続的に行われるので、原則的に酸素に対する高度な防衛力には限度があるに違いない。しかし、防衛壁の酸素に対する劣化は必ずしも商業的に重要ではない。劣化速度がはやすぎて製品を消費しないうちに劣化するのではないかぎり利点はある。これは包装から消費までの時間及び製品の包装をするために使用する前の原料、製造された包装材料及び容器の貯蔵時間などによって左右される。酸素防衛性能が短くても1日経れば原則的にいってある場合には使用できるからしれないが、少なくとも2日、5日、10日、20日、50日、あるいは100日経れば商業的に応用範囲が広がるであろう。短時間と酸素の防衛力が減少することに

よる将来の展望について、製品が包装された直後に入り込んだ酸素は反応するための時間が長いので、消費近くなって入る酸素よりも有害であることに注意すべきである。また酸素が製品と共に包装される場合もあるので、包装の性能を改良しても製品の品質を保证するのに余り効果がないかもしれないことに注意すべきである。

酸素捕集に関する提案は米国特許3,858,814(1971年刊行)に記載されている。この米国特許では、硬化ポリビニルに0.8~2重量%の抗酸化剤を添加することが特に記載されている。抗酸化剤としては例えば2,2'-メチレンビス-(4-メチル-8-ヒューブチルフェノール)及び2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジシクロヘキシル-5,5'-ジメチルジフェニルメタンが挙げられる。報告されている最上の透過係は抗酸化剤を添加しないで硬化ポリビニルの20分の1である。この効果が持続したという実験による証拠は与えられていない。

米国特許4,048,381(1977年刊行)には多層構造が記載されており、例えばアクリロニトリル含有ポリマー、テレフタレートポリエステル、硬化ポリビニリデン、セルロース系物質、エラストマーなどのバリアー層が例えばポリオレフィン、ポリステレン、硬化ポリビニルなどの固体と抗酸化剤から成る層に接着されている。

バ特許出願83428(1983年刊行)などが挙げられる。これまでも無機還元剤の商業的な利用が行われてきた。しかし、本発明を使用するなら、もちろん特別の包装方法が必要であり、亜硫酸塩及び鉄を使用する場合はポリマーとの相性が悪いので隔壁製造のために特別の方法が必要である。

酸素透過ないし浸透の従来の測定及び単位についての記載はこの点で適正である。測定は面積Aの包装壁の外面に酸素の部分圧 P_w をかけ、他の面に本質的にゼロの酸素分圧をかける。後者の他の面に出る酸素の量を測定し、事故速度 dV/dt と表わすが、この事故速度は温度と圧力の標準状態に換算される。一定期間酸素にさらした後(通常数日)、 dV/dt は一般に安定することが判明し、 P_w の値は次の式(1)から得られる。

$$dV/dt = P_w A p \quad (1)$$

本発明の明細書及び請求の範囲における P_w は壁の透過速度と呼ばれる。(透過速度及び電気伝導度と類似しているので、 P_w は「単位面積あたりの透過度」と記載されるべきであるが、ここではエンスイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー、第2巻、クイリー・インターサイエンス、1985年、176頁にある名称に従う。)一般に使用され、この明細書でも使用される dV/dt を表わすための標準状態

バリアーの防漏特性に関する定量的分析は記載されていない。ポリエチレンテレフタレートと共に抗酸化剤を使用することについて特に記載されていない。この点に関し、従来、抗酸化剤がポリエチレンテレフタレートに添加されなかったことは留意されるべきである。(従来、抗酸化剤はポリマーの酸化を抑えるために使用されたのであり、包装におけるこのような酸化は一般に望ましくないとされていたからである)。

最近、ルーニーが染料の存在下で光を照射すると例えば1,3-ジフェニルベンゾフランなどの有機物質が酸化して作動する捕集システムについて記載している(ケミカル・インダストリー 1978年、800-801;ジャーナル・フードサイエンス、1981年、47、281-288;ケミカル・インダストリー 1982年、197-198)。このシステムは例えばビール瓶など貯蔵中に一本づつ光が当たるように並べることはできないので利用するのは不都合である。

捕集剤として有機物質を使用する上記提案と同様に無機の還元剤を使用することが提案されている。例えば、鉄粉(刊行された日本の特許出願83-108518、1980年刊行);製品と共に封めた水素ガス(英国特許1,188,170、1970年刊行);亜硫酸塩(英国特許1,572,908、1980年刊行、及び刊行されたヨーロッパ

は0℃、1気圧(1気圧=101325N/m²)である。もし壁の面積の厚さが全面積Aにわたって実質的に一定でその値がTであり、壁の厚さが均一である(すなわち、壁は使用または被覆されたものでない)なら、壁の垂直な方向における物質の透過性は次式(2)から計算される:

$$dV/dt = P_H A p / T \quad (2)$$

非捕集物質に関して、 P_w と P_H はt及びpと無関係であり P_H はTと無関係であるようだが、酸素に富んだ面の大気の種類や測定の種類など他の測定条件には明らかに度々左右されている。

酸素捕集壁に関して、捕集剤の濃度と活性は時間と共に変化する(特に捕集剤は消費される)ので、 P_w と P_H はtの関数である。このことは P_w と P_H を時間の関数として適正に正確に規定する助けとはならない(最初の数日間のつり合いがとれた後は、 dV/dt の変化は比較的徐々に現われる)。しかし、数日間測定条件下に置くと、非捕集性壁は dV/dt が壁に酸素が侵入する速度に等しく安定した状態になるが、捕集壁は dV/dt が壁に酸素が侵入する速度よりかなり低くてほぼ安定した状態になる。場合にもよるが、式(1)から計算される P_w はpとtの関数であるが、式(2)の P_H はpとTとtの関数である。捕集壁の P_w と P_H は

証書に書つて本当の透過度及び透過性ではないが（透過及び捕集は同時に起こるので）、むしろ見かけ上のものである。しかし、ここでは従来の用語「透過度」及び「透過性」を使用する。測定条件が充分に特定されるかぎり、包装の使用者に開示して該特性を述べるのに適している（すなわち、型から出る酸素という用語で述べる）。

本明細書では（特に記載されないかぎり）以後 P_w と P_H の値は $P = 0$ 、2.1 気圧、型の酸素に富んだ面の相対湿度 = 50%、温度 = 23℃、（ P_H 値の場合）型の厚さ = 0.3 mm の条件によるものとする。以上の条件のうち気圧、相対湿度、温度の値は包装業界では従来から認められていたものである。

さらに、ルーニーの文献からも明らかのように、 P_w 及び P_H は試験により型に光を照射するだけで影響を受ける。従つて、以後後述される P_w 及び P_H の値、酸素、酸化性、及び酸素捕集特性は全て光のない状態、あるいは、酸素捕集を多少でも起こさない照射条件によるものとする。

本発明はポリマー組成物を包含するか、ポリマー組成物含有層を包含すると共に、酸素捕集特性を有する包装用障壁において、前記組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする前記障

り、多少小規模な酸素捕集に直接関与しているかもしれないし、あるいは、「触媒」は開始剤と記載された方がよいかもしれない（例えば、枝分れ鎖反応により「触媒」の量に比例して酸素の捕集を引き起こす遊離基の発生など）。

障壁の酸素透過度は $10.0 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ （すなわち 1 日につき 1 気圧で 1 m^2 あたり）以下；好ましくは 5.0 cc 以下；さらに好ましくは 2.0 cc 以下；特に 0.5 cc 以下；とりわけ 0.1 cc 以下であるのが有利である。

本発明による障壁の透過度は酸素捕集特性のない障壁の $3/4$ 以下であり、好ましくは $1/2$ 以下であり、さらに好ましくは $1/10$ 以下であり、特に $1/25$ 以下であり、とりわけ $1/100$ 以下であるのが有利である。

このような透過度は、障壁の両面が 23℃ の温度、50% の相対湿度の空気にさらされる場合に少なくとも 1 日、さらに好ましくは 1 日以上保持されるのが有利である。

障壁に必要な捕集容量は捕集特性のないものの透過度が大くなるほど、大きくなければならない。従つて、捕集特性のないものの透過度が大くなるほど、相対的な意味合いにおいても良好な効果を得ることは難しい。

壁を提供する。

本明細書及び請求の範囲において使用される酸化可能有機成分とは酸化可能ポリマーのことである。酸化可能ポリマーを酸化可能有機成分として使用することは広い意味で酸化可能の非ポリマー成分を使用するより有利であり、これは混合される非酸化性のポリマーの諸特性に悪影響を与えなさそうであるからである。ポリマーと酸化可能有機成分の 2 つの機能を備えた単独ポリマーを酸化可能ポリマーとして組成物に使用することもできる。

同様にして、2 以上のポリマー、2 以上の酸化可能有機成分、または 2 以上の触媒も使用できる。また、金属触媒と非金属触媒を組み合わせて使用してもよい。

本明細書及び請求の範囲で用いられる用語「包装用障壁」とは、特に指定されないかぎり、包装構造に組み込まれる障壁ばかりでなく障壁を形成できる包装材料で例えば包装基材、包装シートなどを包含する。

用語「触媒」は当該技術に精通した者に容易に理解できる一般的な意味で使用され、必ずしも酸化で全く消費されないことを意味するものではない。通路的に酸化可能成分が酸素に消費されるにつれて、触媒がある状態から別の状態へ変化し再び元の状態へ戻るという循環を繰り返してもよい。しかし、副反応で失われるものもある。

酸素捕集特性のないものの透過度は 50 cc 以下（1 日につき 1 気圧で 1 m^2 あたり）、好ましくは 30 cc 以下、さらに好ましくは 15.0 cc 以下である。前記透過度が 1.5 ないし 30 、好ましくは 3.0 ないし 15.0 cc （1 日、1 気圧 1 m^2 あたり）までの範囲である場合に特に良い結果が得られる。前記透過度が 1.5 cc より低い場合に良好な相対効果が得られるが、商業分野で応用される範囲はかなり限定されるようである（一般的にはポリエチレンテレフタレートなどの非常に好都合なポリマーよりはむしろバリアーの強いポリマーを少量に障壁に使用すると思われるから）。

障壁は剛い障壁、柔軟なシート、または密着フィルムなどである。それは、均質なもの、複層体、または他のポリマーで被覆されたものであり得る。複層または被覆された障壁の場合、捕集特性は障壁の成る層に存し、該障壁の透過度は捕集性がない場合には比較的高く、それだけでは十分でないが 1 個以上の他の比較的低い透過度を有する酸素捕集特性はないか十分な層と組合せれば十分満足が得られる。このような単独の層は包装が密封されたとき酸素が第一に侵入する包装の外側に使用され得る。酸素捕集層のいずれの側でもこのような層を設けると充填または密封する前に捕集容量が消費されるのを減少できるであろう。

本発明は第2の態様においてポリマー、酸化可能有機成分、酸化可能有機成分の酸化用金属触媒から成る包膜用組成物を提供する。

本発明によって提供される組成物は3つの主な用途がある。

第一に障壁用材料として（少なくとも障壁の垂直方向に均一である）あるいは総合バリアーの主要部分を提供する障壁の層として使用される。この場合、組成物の酸素透過性は3.0以下、好ましくは1.7以下、さらに好ましくは0.7以下、特に0.2以下、とりわけ0.03 cc/mm/(1日につき1気圧で1μあたり)以下であるのが有利である。本発明による組成物の透過性は酸素透過特性のない場合の3/4以下、好ましくは1/3以下、さらに好ましくは1/10以下、特に1/35以下、とりわけ1/100以下であるのが有利である。酸素透過特性のない場合の透過性は17 cc/mm/(1日につき1気圧で1μあたり)以下、好ましくは10以下、さらに好ましくは6以下であるのが有利である。この透過性が0.5ないし10、好ましくは1.0ないし6.0 cc/mm (μ・気圧・日)までの範囲であると特に良好な効果が得られる。

第二に、組成物は別のポリマーと混合するためのマスターバッチとして使用される。

第三に、酸素触媒を主とする障壁層を形成するため（別の層は有意な捕集性を有せずガスバリアーを提供するポリマーを含有する）、あるいは、上部空間捕集剤として（包装内容物と共に包装室によって完全に密封して）使用される。

組成物が空気中で乾燥してまたは別の形状で貯蔵される場合に透過性が保持される期間は密封容器または真空下で貯蔵出来るならば必ずしも決定的なものではない。しかし、本発明による障壁に関しては前述の期間が透過性が空気中でも保持されるのが好ましい。さらに重要なのは、この透過性が代表的な障壁の厚さが0.3 mmの場合にも保持されるのが好ましい。

第三の態様において、本発明は剛性、半剛性、折りたたみ式、重つき、柔軟性のある、あるいはこれらを組み合わせて成る容器でありその障壁が本発明の第一の態様によるものであり、あるいは第二の態様の組成物の層として、混合物として成る容器を提供する。

本発明をさらに詳細に実施例及び実験により説明する前に、捕集性のない障壁または組成物の透過度または透過性を決定するかについて明らかにするべきであろう（この透過度または透過性については前に何回か触れた）。捕集性の存在する場合と存在しない場合の透過度または透過性の比は捕集効果の程度を表わす測定法（逆

数）であり、この比の上限が種々あるのはこのためである。（別の測定法としては、試験する障壁を出る酸素の量と入る酸素の量の比があるが、これはやや実施するのが不便である。）問題の透過度または透過性を測定する4方法について、特に好ましい比（3/4、1/2、1/10など上述のもの）が限度を超えるかどうか測定することに関連して説明する：

(1) 試験する障壁を充分長い間酸素にさらして酸化可能有機成分が消費されるにつれて酸素透過度または透過性が上昇し始める。さらに上昇しなくなり、捕集性が全くなくなるまで酸素にさらし続ける必要はない。特定の試料を酸素にさらし終ったら、捕集性のない場合の透過度または透過性の下限、及び問題の比の上限を確信を持って決定できる。

(2) 比較のため触媒のない障壁を用意し、純粋な透過に対する触媒の効果の評価するかまたは（さらにありそうなことであるが）正当に無視する。触媒がない場合の捕集性は(1)に述べた上限下限の確定を防げるものではない。

(3) 後でさらに詳細に述べるが、障壁が形成された後も時間が経過するまで酸素捕集特性が発展しない場合があり、この場合は最高のバリアーが達成される前に得られたPwまたはPnの最大値を捕集性のない場合の

PwまたはPnの下限と設定してもよい（つり合いのとれない試料の結果は勿論無視する）。

(4) 酸素捕集効果が障壁または組成物を冷却することにより抑制される場合がある。温度を変えることにより、(1)で述べた上限下限を確定できる。

上記(1) - (4)の方法のうち、(1)は最も一般的であるが、極めて良好な物質の場合加速した条件（さらに高温にして酸素の分圧を高くする）にしないと実験期間が非常に長くなる（例えば1年以上）。本発明による障壁及び組成物は添付の第一図に示されるように酸素にさらす時間に対する透過度または透過性を線グラフに示す。しかし、この発明が成されたのは比較的最近であるので、曲線全体の正確な形はわからない。窒素または二酸化炭素などの不活性ガスについて類似の曲線は期待されず、あるいは、このような曲線は高度のバリアー特性を有する周知の物質からは期待されないが、酸素及び窒素または二酸化炭素の両方の透過度または透過性が長期間に亘って増加しているのは一般的組成の結果であるかもしれない。

これは第五番目の試験方法の可能性を示している。すなわち、酸素及び不活性ガスの比較実験を行い、大体類似の従来の物質に対するガスの許容誤差を求める。この方法が原則として正当であることは、本発明によって製

造された瓶が中に入れた炭酸水から出た二酸化炭素が失われないうように例外なくバリアー特性を有することが判明して確認されたのである。

本発明の全組成において使用される酸化可能成分/金属触媒の組合せは当該技術に精通した者が容易に工夫できるような実験の試行錯誤によって選ばれる。第一の良好なよい分けは粒状物に対する純粋な捕集測定値によって行われる(可能な方法について実施例7参照)。1つの酸化可能有機成分について極めて効果的な金属触媒は別の成分に対して効果が少ないかもしれない。効果的であるかは組成物中の有機成分またはポリマーの正確な等級によって決まるかもしれないし、どんな充塞物、従来の抗酸化剤、重合の後の触媒残留物、顔料及び染料が存在しあるいは添加されるかによって決まるかもしれない。

金属触媒が酸化で果たす役割りは充分理解しているが、少なくとも2つの正の酸化状態を有する金属、特に遷移金属を正の酸化状態の1つに添加される場合の最も有望な触媒として、特に陽イオンと見なしている。従って、II(2期)及びIII(3期)の状態に添加されるコバルト及びII(2期)の状態に添加される銅がある酸化可能有機成分と共に効果的であることが判明した。付言するに、カルボキシレート形で添加すると好都合であるこ

とが判明した。一般的に言えば、触媒のレベルが高ければ捕集性も向上する。触媒と他の成分の間に起こる望ましくない相互作用、例えば、解重合などが無い場合は、5000ppmまでの全組成物に対する金属の重量比は容易に予想できる。少なくとも10ppm、好ましくは50ppm、さらに好ましくは100ppmの金属のレベルにより触媒作用を行うことができる(正確なレベルは特別の全組成物について試行錯誤により測定される)。降盤に適用する場合(触媒の使用量が増えるマスターバッチ応用には反対して)、金属のレベルを300以下、さらに好ましくは250ppmに保つのが好ましい。

一般に、目的は酸化可能有機成分の重量比が1~7%の範囲であるような捕集特性を有する降盤を形成するために非酸化可能ポリマーを酸化することである。しかし、酸化可能有機成分自体がポリマーであるので、相溶性にもよるが、広い範囲の相対的割合で非酸化性ポリマーと混合して使用してもよいし、あるいはその組成物の単独ポリマー成分として使用される(すなわち、重量比は1~100%)。高い酸素侵入率が期待される場合に比較的高い透過性の薄いフィルム及び/または非酸化性ポリマーに関してはさらに高い重量比が特に価値がある。特に異味を引く酸化可能性ポリマーとしては、ポリ

アミドが挙げられるが、特に式-アリレン-CH₂-NH-CO-、好都合なのは-NH-CH₂-アリレン-CH₂-NH-CO-アルキレン-CO-単位の基を含有するポリアミドが挙げられる。これらのポリアミドにはコバルト及びロジウム触媒が特に重要である。特に適したアリレン基としては、フェニレン基、特にpara-フェニレン基が挙げられるが、これはアルキル基で置換されてもよいし、及び/または他の非置換またはアルキル基置換芳香族環で結合されてもよい。アルキレン基及びアルキル基は1~10個の炭素原子を持ち、直鎖状または枝分れ状であると好都合である。特に適したアルキレン基はsub-ブチレン基である。MXDSは非常に適している。-NH-CH₂-アリレン-CH₂-NH-CO-アルキレン-CO-基を含有するポリアミドの相対粘度(または粘度比)は1.5~4.5、特に2.0~3.5の範囲であると好都合である(100cPの溶液あたり1gのポリマーを含有する95%炭酸水溶液を測定した)。

-CO(CH₂)₄CO-NH(CH₂)₄NH-または-(CH₂)₄CONH-単位から成る脂肪族ポリアミドが非常に有望であるが(0.5、1.5は通常4.5、5.5の整数である)、MXDSによって達成されたほどの極めて良好な結果はこれまで得られなかった。一般に、

ポリアミドは単独ポリアミドの正式前駆体(すなわち、分子あたり少なくとも2個のアミノ基を持つ化合物と分子あたり少なくとも2個のカルボン酸基を有する化合物、または、アミノカルボン酸)に無関係なポリマー結合、側鎖、及び末端基を含有してよい。ポリマーの正式な前駆体の少なくとも90モル%がこのようなものであると好都合である。しかし、少数のアミド結合を有するポリマーが原則として作用するが、このようなポリマーは多分組成物の単一ポリマー成分として使用される。しかし、このような場合でさえ、MXDSと共に使用すると同様の-CO-NH-結合物、すなわち、全組成物中少なくとも0.05ミリセル/g、通常0.5ミリセル/g以下の-CO-NH-結合物を組成物に導入する。

再特に化学的立場から言えば、非重合体アミドは酸化可能有機成分としては随力的である。式-アルキレン-CO-NH-CH₂-1,3-フェニレン-CH₂-NH-CO-アルキレン-で表わされる基を含有する非重合体化合物は特にコバルト及びロジウム触媒と共に有用である。重合体アミドに関するアルキレン及び1,3-フェニレン基についての前述の説明は、アルキレン基の末端がHの場合にsub-ブチレンは余り好ましくないということを除けばここにも当てはまる。このような非重

い。高温で経時変化を長びかせたり、高温にして経時変化を加速したりすることも原則的には可能であるが、費用がかかる。しかし、触媒のレベルが高くなるにつれて経時変化は一般に短くてすむ。事実、オクストラン (OXTRAN) 膜の上に障壁を均一に伸ばすのに必要な通常の時間に匹敵する、あるいはさらに短い時間で障壁を製造した後すぐに障壁に対する非常に高度のバリアーを得たが、費用は余りかかりそうもない。一般に、障壁は23℃、50%相対湿度で貯蔵される場合に障壁が製造されて30日以内、好ましくは20日以内、さらに好ましくは10日以内に高いバリアーが得られる必要がある。

本発明を包装に使用する場合に適切な包装構造及び形成技術について考える。酸化可能有機成分が非重合体である場合、使用される形成技術、特に成分が揮発性である場合に使用される温度に有意の効果を与えるかもしれない。これはその構造に影響を与え製造が容易になる。しかし、使用される組成物が酸化可能ポリマーと触媒、あるいは非酸化可能ポリマー、酸化可能ポリマーと触媒から成る場合に形成技術及び構造は触媒のない場合の酸化可能ポリマーまたはそのブレンドに適したもの匹敵することが期待される。また、使用される触媒の量が少なすぎるのではとどの場合に機械特性に大きな影響を

さらに別の考慮は直接接合して何か問題が起こる場合 (例えば、望ましくない化学反応または浸出など)、包装内容または環境から酸素酸素組成物を保護することである。このような場合、酸素酸素組成物を含有する層の適当な側に保護層が設けられるであろう。

少層構造についての2種の設計考慮から生じる問題を避けるために、本発明による障壁の3構造について第3～5図を参照して説明するが、各図は本発明による少層障壁の模式的断面図 (正確な拡大図ではない) を示す。

第3図において、層1は第1のポリマー、酸化可能有機成分、および金属触媒のブレンドから成る。層2と3は純粋な第1のポリマーの透過性よりずっと低い透過性を有する第2のポリマーから成る。この障壁の全体の透過性は層2及び層3と同じ組成の単一層の障壁または層1と同じ組成の単一層の障壁の透過性より著しく優れている。

第4図において、層1は酸化可能ポリマー及び金属触媒から成り、単独では透過度が低い。層1は指定の用途には耐えらるるので、透過度を有意に減少させない非酸化可能ポリマーの層2及び3によって支えられている。

第5図において、層1は第1のポリマー、酸化可能成分、および金属触媒のブレンドから成る。その透過度は

与えることができないようである。

問題の技術には、一般に成形、射出成形、延伸ブロー成形、押出成形、熱成形、押出ブロー成形、(特に多層構造用)接着性タイ層を使う同時射出及び積層がある。例えば延伸ブロー成形によるポリマーの延伸はフタレートポリエステル及びそれらとMXDBとのブレンドについて周知の機械的利点及びその結果得られるバリアーの利点(後者の場合)があるので特に有利である。

本明細書の初めに記載された本発明による製造法の説明においてバリアー特性に関する設計考慮がなされた。しかし、実際に応用されるのは当該技術に精通したなら一般的な考慮がある。

この考慮の一つは剛性である。プラスチック容器が何れも入れてなくても立っている場合障壁の厚さは200～500μmの範囲である。このような容器はよく「平剛性」と呼ばれる。例えば肉の包装などのもっと柔軟性のある包装構造は20～200μmの範囲の厚さを有する。厚い構造が必要な場合には機械的に優れているが安価で比較的バリアー特性の低いバリアーに支えられた薄くて高度に効果的な酸素バリアー層を提供する。

別の考慮は本発明により製造された障壁の結合の要件である。例えば、包装構造を完全にするため熱シールするためにシートに特別の層を加えてもよい。

低いので、指定の使用に適した厚さで経済的に使用できる。しかし、有意に透過度を減少させない第2ポリマーの層2及び3によって、層1は包装内容物や環境との望ましくない直接相互作用から保護されている。

以下の実施例及び実験により本発明をさらに説明する。

実施例1～5

実施例1～5で使用する材料は次に指定したグレードのものである。詳細なデータは測定によりあるいは製造者の文献から得た。

ポリエチレンテレフタレート、グレード890N、イギリスのICIより入手

これはエチレングリコールとテレフタル酸のポリマーであり、35ppmのコバルト、35ppmのナトリウム、38ppmのリン、32ppmのアンチモン、1ppm以下の銅、ゲルマニウム、鉄、マンガン、チタンを含有することが判明した。0-クロロフェノール中の固有粘度は0.82である。

MXDB、グレードRany 8001、日本の三菱瓦斯化学より入手

これはメタ-キシリレンジアミンH₂NCH₂-m-C₆H₄-CH₂NH₂とアクリン酸HO₂C(CH₃)₂CO₂Hとのポリマーである。ポリアミド

の相対粘度は溶液100cm³あたり1gのポリマーを含有する9.5%硫酸水溶液に対して2.1である。

コバルトSiccato[®]1, Akzo Chemie社より入手("Siccato[®]1"は商標)

これは炭素数が8~10個のコバルトカルボキシレート
の白アルコール溶液である。コバルトの濃度は(金属
として)溶液に対し10重量%である。

ポリエチレンテレフタレートとMXD6の顆粒を
"Siccato[®]1"溶液と共に適切な割合でトレーの
中で手で混合した。この混合物を次に再循環脱気装置
乾燥機で16時間100℃で加熱した。これは射出成形
時に減圧を避けるために2つのポリマーから水分を除去
し、ついでに揮発してなかった白アルコールを抜き取る
ためである。

次にこの混合物を1リットル入り円筒形の瓶で予備
成形する。射出成形はKrauss Maffei
KM150機を使って行われた。予備成形の量は約3
3gである。次に予備成形を前もって加熱し、2軸延伸
で吹込みをして瓶を形成した(すなわち、円筒方向と縦
方向に延伸した)。このためにCorpoplast
BMB3延伸ブロー成形機を使用した。この瓶の厚さの
厚さは0.3mmであった。

5本の瓶を製造し、アメリカ合衆国のセコン・インク

るのみで、コバルトが前に述べた意味で触媒として働いた
ことを確認した。

類似の組成物の試料の可変性にもかかわらず、捕集性
の程度と耐久性及び酸化可能有機成分と触媒の両方のレ
ベルの間には広い積極的な相関関係があることは以上の
実施例からも明らかである。

表 1

実施例	全量に対する 原料の重量比	貯蔵条件	第1回測定 を行った日数 Pw=0
	ポリエチレン テレフタレート		
1	重量比 MXD6 4% 重量比 コバルト 50ppm	23℃ 相対湿度50%	10
2	4% 50ppm	管理せずに貯蔵 1以下に冷却	3
3	4% 100ppm	1として	3
4	2% 50ppm	2として	10
5	1% 50ppm	1として	20

社製作のOXTRAN機10/50Aを使って酸素透過
度を試験した。試験条件についてはすでに述べた。

試験は瓶の製造後何回も行われた。試験中、瓶の中と
外に空気を満たして貯蔵した。各試験は瓶がいつものよ
うに内外を大気にさらされた貯蔵条件から試験条件へ平
面が取れるまで3~4日間続けられた。

得られた様々な組成物及び試験結果を表1と2に示
す。引用された単位面積あたりの透過度はOXTRAN
機で得られた結果から酸素分圧0.21気圧及び瓶面積
0.0575m²に基づいて計算された。Pw=0は酸素
が全く透過しなかったことを示す。瓶の厚さは本質的に
均一で、それに0.3倍して物質の透過性をcm³mm/
(m²·atm·day)に換算して表わす。

比較のため、表2では、酸素捕集効果のない(コバル
トを添加しない)同じポリマー成分から作られた同様の
瓶について観察された(または報告されたPn値から計
算された)Pw値も示した。これらの値は近似値であ
るが、効果のすばらしい特性は比較すれば直ぐ明らか
になる。

実施例1及び3の結果を第2図にグラフで示した。

実施例3の比較Pw値に基づく略算は瓶を最後に測定
した時に少なくとも0.9ミリモルのO₂を捕集したこ
とを示す。瓶はわずか0.11ミリモルのCoを含有す

表 2

この表はPw=0の第1回測定後時間tにおけるPwと
実施例1~5の比較値Pw(捕集性なし)を示す。

実施例1 試験結果

日数	0	24	37	105	150	203	270
Pw cm ³ / (m ² ·atm·day)	0	0	0.018	0.18	0.1	0.8	1.2

比較Pw=3.0cm³ / (m²·atm·day)

実施例2 試験結果

日数	0	125	182	207
Pw cm ³ / (m ² ·atm·day)	0	0.025	0.3	0.35

比較Pw=3.0cm³ / (m²·atm·day)

実施例3 試験結果

日数	0	33	64	122	157	210	277
Pw cm ³ / (m ² ·atm·day)	0	0	0.008	0	0.03	0.02	0.02

比較Pw=3.0cm³ / (m²·atm·day)

実施例4 試験結果

日数	0	125	185	200
Pw cm ³ / (m ² ·atm·day)	0	0.95	1.3	1.4

比較Pw=3.8cm³ / (m²·atm·day)

実施例5 試験結果

日 数	0	118	178	198
$Pw \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$	0	2.7	3.1	3.3

比較 $Pw = 4.2 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$

実施例6

ここではマスターバッチの使用について説明する。

MXD5とコバルトSiccatoilを混合し、射出成形により予備成形を得た。MXD5に対し重量あたり2000ppmのコバルト金属を使用した。

次に予備成形を粒状にして顆粒のマスターバッチを形成した。次にこの顆粒状のマスターバッチをポリエチレンテレフタレートと混合しさらに予備成形を得た後、これと同じくブローして瓶を製造した。8重量%のマスターバッチと94重量%のポリエチレンテレフタレートを使用した。

第1工程でポリエチレンテレフタレートを融き、コバルトSiccatoilを第2工程で除いた以外は実施例1～5と同様の工程を実施した。

瓶は2日以内で0.0020 $\text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{ata} \cdot \text{day})$ のPwを得た。

実施例7

検査効果は4で減少しているが、これはまた非常に認められるほどであり、長期間冷蔵庫に入れたりまたは他の冷蔵などによる包装例によるものである。

試験小びん2についての計算によると、38日間に検査したO₂の量は0.24ミリセルでありCOの量はたった0.04ミリセルであったので、再度前に述べた意味でコバルトは触媒として働いていることを立証した。

実施例8

ここでは飲料に応用した場合の実験の(水性の)条件に極めて近い試験条件下の本発明について説明する。実施例1～5に記載されていると同様にして実施例3の瓶と同じ組成物の名目上1リットル入りの瓶を製造した。

瓶の容積は1040 cm^3 であり、1000 cm^3 の本を入れ、その中に窒素ガスを通して泡をたててから上部空間採取のできる隔壁で最後に密封した。

瓶を室温実験条件下に貯蔵して、上部空間ガス中の酸素の容積比を時間の関数として監視した。

酸素容積比は31日後0.3%以下であり、極めて似た結果がガラス瓶と比べて得られた。コバルトを添加しない比較びんは1.1%であった。

次に瓶を様々な温度条件下(38℃、4℃、高温)に

ここでは本発明による組成物の補給特性を直接説明し、さらにこの特性が温度に左右されるかを説明する。

実施例1～5と同様にして同じ成分を使って予備成形を得たが、MXD5とコバルトの重量比は(同じ高圧で)それぞれ2%と100ppmであった。

予備成形を粒状にし、25gの試料を3個の80 cm^3 のガラスの小びんに密封したが、この小びんには上部空間ガスが採取できる隔壁が設けられている。3個の小びん(下記の1から3)は異なる温度で38日間貯蔵され、上部空間ガスを分析した。比較のため、コバルトを添加しない同様の試料を同様の条件下で貯蔵して(下記の小びんC₁～C₃)、上部空間ガスを分析した。結果を下の表に示す。O₂:N₂の比は絶対値(合計99%になるように標準化したもの)よりさらに精度に測定された。

小びん No.	貯蔵温度 ℃	38日後の O ₂ の容積比	38日後の N ₂ の容積比
1	4	12	87
C ₁	4	20	79
2	20	8	91
C ₂	20	20	79
3	55	6	94
C ₃	55	20	79

置いて、108日後、実施例、ガラス比較例、コバルトを添加しない比較例の結果は0.2%、0.2%、2.7%であった。

実施例9

反応系においてコバルト触媒の代わりにロジウム触媒を使用した以外は実施例1～5と同様にした。

ポリエチレンテレフタレート、MXD5、酢酸ロジウム(II)の二量体の稀液を混合し、1晩中100℃で乾燥した。ポリエチレンテレフタレート及びMXD5は実施例1～5で使ったグレードのものである。MXD5及びロジウム(金属として)の全混合物に対する重量比はそれぞれ4%及び175ppmである。

295 cm^3 の瓶の予備成形をMoliki 200射出成形機で成形し、瓶にブロー成形した。酸素透過の検出限度については前に述べたOXTRAN機で測定した。

実施例10

ここではポリエチレンテレフタレート以外のポリマーに応用した本発明について説明する。射出成形(ブローではない)容器の補給性についても示す。

後から出したばかりのポリプロピレン(SolvayグレードKL104)は脱湿度空気乾燥器で100℃で一晩中あらかじめ乾燥させた実施例1～5で使したと

同じグレードのMXDB及びコバルトSiccato)と混合された。さらに乾燥させないで、混合物をM&I 200射出成形機で射出成形して円筒形のポットを形成した。ポットの筒壁の厚さは1.5mm、直径が61mm、高さ70mm、表面積0.015㎡であった。

全組成物に対するMXDBとコバルト(金属として)の重量比はそれぞれ10%と200ppmであった。OXTRAN機を使って18日間試験をした結果16cc㎡/(㎡・sta・day)以下の浸透度が観察された。コバルトを添加しなかった場合の比較例の浸透度は26cc㎡/(㎡・sta・day)であった。

この浸透度は非常に高い率の補漏性を示しており、その組成物は上部空間補漏に有用であり、さらに低い透過性を有する非補漏性層を含む筒壁に補漏層として使用できる。

実施例11

ここではポリエチレンテレフタレートの代わりにポリプロピレンを使う別の補漏システムを使う場合について説明する。

MXDBの代わりにICI社のナイロン-6,6グレードA100を供給するときあらかじめ乾燥させて使用する以外は実施例10と同様の工程を行った。コバル

トSiccatoの代わりに、酢酸銅(II)のメタノール溶液を使用した(7g/4㎡濃度)。全組成物に対するナイロン-6,6と銅の重量比はそれぞれ20%と25ppmであり、残りはポリプロピレンである。

ピンク色の瓶を製造し、OXTRAN機で22日間試験した結果、約6cc㎡/(㎡・sta・day)の浸透度であった。銅を添加しない比較例の瓶は9cc㎡/(㎡・sta・day)の浸透度を有した。

実施例12

ここでは、別の非酸化性ポリマーを使う別の補漏システムについて説明する。この場合の金属触媒は非金属触媒によって助けられ、酸化可能な組成分は非重合体である。

ポリプロピレンの代わりに低密度ポリエチレンを使用し、MXDBの代わりに2,4,6-トリ-(ヒ-ブチル)フェノール及び2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジ-(ヒ-ブチル)ペルオキシドを使用する以外は実施例10と同様の工程を行った。該ポリエチレンはDSMグレードStasylian LD 2308Aであった。置換フェノールはアルドリッチ・ケミカルカンパニー・リミテッドの材料であり、該ペルオキシドはインタロクス・ケミカル・リミテッドの材料であった。

全組成物に対する重量比は4%置換フェノール、1%ペルオキシド、100ppmコバルト(金属として)、残りは低密度ポリエチレンである。

透過度は6日間にわたって30~33cc㎡/(㎡・sta・day)と一定であったが、コバルトを添加しない場合の比較例は同じ期間で46cc㎡/(㎡・sta・day)の最低値から66cc㎡/(㎡・sta・day)へ上昇する値であった。

実施例13~20

前述の実施例は当該技術に精通した者が本発明を実施するために充分な教示を与えたが、完全を用いて表3に透過防止特性の優れた様々な別の組成物を挙げる(透過度=0.05cc㎡/(㎡・sta・day)以下)。透過度は筒壁の厚さ1.5mmである実施例16の場合を除いて、0.3mmの厚さの筒壁について測定した。

表 3

実施例 No.	ポリマー (組成物の 残余)	酸化可能 有機成分 と重量比	触媒と重量比
13	PET	MXDB 4%	アセチルアセトンコバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
14	PET	MXDB 4%	アセチルアセトンコバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
15	PET	MXDB 4%	ステアリン酸コバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
16	PET	MXDB 4%	ダーハム・ケミカルズのRuesynとして添加されたコバルト100ppm
17	PET	MXDB 4%	コバルト(II)ネオデカノエートとして添加されたコバルト100ppm
18	PETG	MXDB 5%	コバルトSiccatoとして添加されたコバルト200ppm
19	P121	MXDB 5%	コバルトSiccatoとして添加されたコバルト100ppm
20	—	MXDB 100%	コバルトSiccatoとして添加されたコバルト200ppm

表3の注:

PETとMXDB: 実施例1~5と同じグレード、

PETG: 1,4-ジ-(ヒドロキシメチル)-シク

ロヘキサン単位を含有する定性PET、
イーストマン・コダック・グレード8763、

P121: 押出し用のポリエチレンテレフタレートと
MXD6との割合に通したポリエチレンテ
レフタレートの別のICJグレード、o-
クロロフェノール中の固有粘度=0.85、

実験

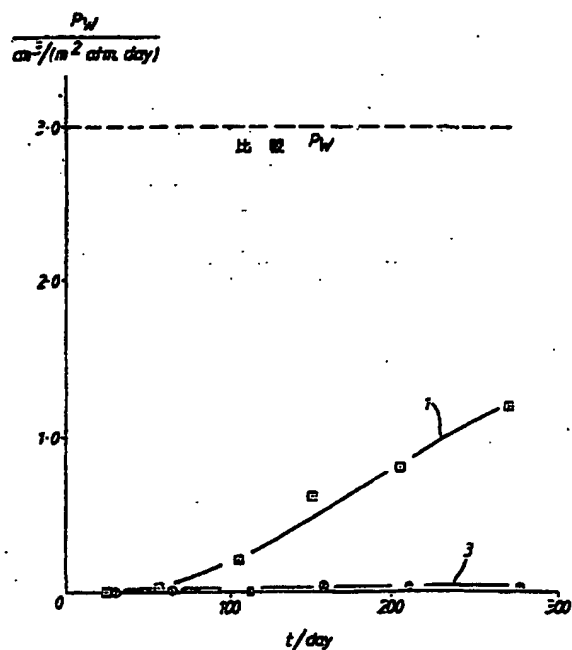
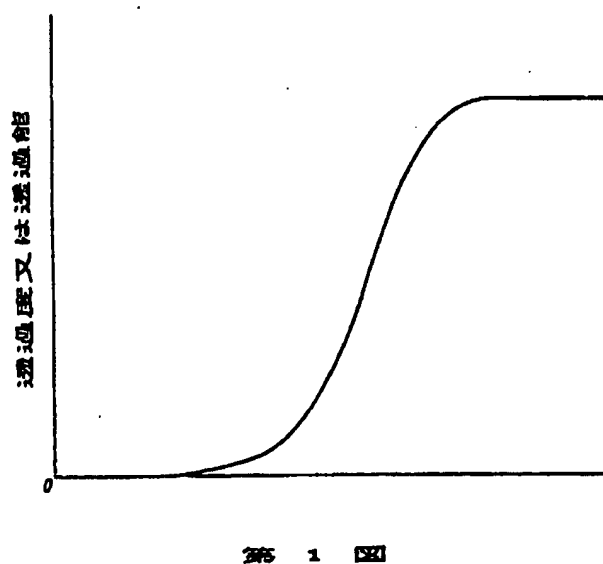
実施例5のマスターバッチと同じ組成の物質の融解を
フィルムに形成し、紫外線吸収スペクトルを測定した。
 1840 cm^{-1} で吸収が観測され、これはアミドカルボ
ニル吸収を被覆すと思われる。

次にこの物質を2ヶ月間55℃のオープン中の空気中
に保持し、再びスペクトルを測定した。新しいが比較
的小さいピークが 1740 cm^{-1} で観測され、これは
 1840 cm^{-1} (存在中) のアミドカルボニル吸収とは
違ったカルボニル吸収を被覆すと思われる。

5日間だけ空気中で100℃で融解を保持した後、同
じ結果を観測した。

コバルトを添加しないMXD6の融解を5日間100
℃で空気中に保持した場合にはこのような結果は観測さ
れなかった。

新しいスペクトルのバンドは物質が融解を被覆すると
きに生成されたカルボニル基を示すか、あるいは、化学



295. 2 [20]

國際調查報告

International Search Report PCT/GB 88/005132

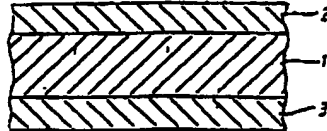


圖 3 [X]

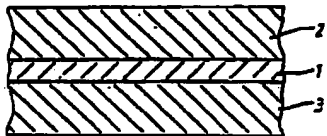


圖 4 [X]

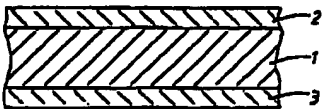


圖 5 [X]

1. CLASSIFICATION OF INVENTION ACCORDING TO THE EUROPEAN PATENT CONVENTION		
IPC ⁴ : C 08 K 5/00; C 08 K 5/09; B 32 B 27/10; B 65 D 81/26		
2. SUMMARY OF THE INVENTION		
Inventor: [Name]		
Applicant: [Name]		
IPC ⁴ : C 08 K; C 08 L; B 32 B; B 65 D		
Description (abstract) of the invention: [Text]		
3. STATEMENTS OF PRIOR ART		
Category ¹	Document or Publication, its title, author, date of publication, place of publication, etc.	Relevant to Claim No. 1 ²
A	Chemical Abstracts, volume 100, no. 24, 11 June 1984, (Columbus, Ohio, US), see page 60, abstract 181163a, 1 JP, A, 58160344 (TOYOBO CO., LTD) 22 September 1983 cited in the application	1
A	US, A, 3586514 (T. VIJLERIET) 22 June 1971 see claims cited in the application	1-38
A	US, A, 4048161 (E. VALYE) 13 September 1977 see claims; column 3, lines 34-61 cited in the application	1-38
A	EP, A, 0081826 (AMERICAN CAN CO.) 20 July 1983 see claims 1, 6-9 cited in the application	1-38
4. REASONING OF THE INVENTION		
[Text]		
5. CONCLUSIONS		
Date of the Report: 28th September 1988		Date of Filing of the International Search Report: 24 OCT 1988
International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature: [Name]

Form PCT/ISA/210 (second sheet) January 1988

國際調查報告

GB 88005132
SA 23069

This report lists the prior art documents relevant to the present invention filed in the above-mentioned international search report. The documents are all contained in the European Patent Office (EPO) file as of 1988. The European Patent Office is not responsible for the publication of the documents listed for the purpose of information.

Patent Document cited in search report	Publication date	Patent Family numbers	Publication date
EP-A- 3586514	22-06-71	NL-A- 6407450 28-11-67 LP-A- 83743 24-07-67 GB-A- 1175218 23-12-69 CP-A- 481807 30-11-69 SE-A- 1484135 03-12-70 BE-A- 689099 27-11-67 FR-A- 1322109	
US-A- 4048161	13-09-77	US-A- 4052881 30-05-78 AU-A- 504290 11-10-79	
EP-A- 0081826	20-07-83	None	

For more details about this matter see Official Journal of the European Patent Office, No. 15(2)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
C 08 J 5/18		7310-4F
C 08 L 23/00	KEA	7107-4J
67/02	KJQ	8933-4J
77/00	KKQ C	7038-4J
	KKU A	7038-4J
	KKV B	7038-4J

優先権主張 ⑥1988年3月12日⑥イギリス(GB)⑥8805831
 ⑥1988年3月22日⑥イギリス(GB)⑥8806752
 ⑥1988年7月1日⑥イギリス(GB)⑥8815889.7

⑦発明者 ニコラス ジェイムス ウイリ イギリス国、オーエフクス12 9エフクスアール オフクスフオー
 アム ドシエア、ウオンテイジ、セグスバリーロード 12
 ⑦発明者 ロビンソン メルビン エドワ イギリス国、オーエフクス12 オーエヌキユー オフクスフオー
 ード リデル ドシエア、ウオンテイジ、グローブ、フェアフィールド クローズ 28

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.